

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
4. November 2004 (04.11.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/094364 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07C 253/30,
255/07

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/004040

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:
16. April 2004 (16.04.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität: *mit 10.10.03*
103 23 803.4 22. April 2003 (22.04.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BARTSCH, Michael
[DE/DE]; Konrad-Adenauer-Strasse 38, 67433 Neustadt
(DE). BAUMANN, Robert [DE/DE]; U 4, 18, 68161
Mannheim (DE). HADERLEIN, Gerd [DE/DE]; Hochge-
wanne 93a, 67269 Grünstadt (DE). FLORES, Miguel
Angel [ES/ES]; Acequia 27, E-28300 Aranjuez (ES).
JUNGKAMP, Tim [DE/BE]; Magnoliaaan 19, B-2950
Kapellen (BE). LUYKEN, Hermann [DE/DE]; Brüsseler
Ring 34, 67069 Ludwigshafen (DE). SCHEIDEL, Jens
[DE/DE]; Büttemer Weg 12, 69493 Hirschberg (DE).
SIEGEL, Wolfgang [DE/DE]; Goethestr. 34b, 67117
Limburgerhof (DE). KUNSMANN-KEITEL, Dagmar,
Pascalle [DE/DE]; Goethestrasse 34a, 67117 Limburgerhof
(DE).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.



WO 2004/094364 A1

(54) Title: METHOD FOR THE ISOMERIZATION OF CIS-2-PENTENENITRILE TO FORM TRANS-3-PENTENENITRILE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR ISOMERISIERUNG VON CIS-2-PENTENNITRIL ZU TRANS-3-PENTENNITRIL

(57) Abstract: The invention relates to a method for the isomerization of 2-pentenitrile to form trans-3-pentenitrile in the pres-
ence of aluminium oxide as a catalyst. The invention is characterised in that the BET surface of the aluminium oxide is at least 50
m²/g.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Isomerisierung von cis-2-Pentennitril zu trans-3-Pentennitril in Gegenwart von Alumini-
umoxid als Katalysator, dadurch gekennzeichnet, dass das Aluminiumoxid eine BET-Oberfläche von mindestens 50 m²/g aufweist.

BEST AVAILABLE COPY

Verfahren zur Isomerisierung von cis-2-Pentennitril zu trans-3-Pentennitril

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Isomerisierung von cis-2-Pentennitril zu trans-3-Pentennitril in Gegenwart von Aluminiumoxid als Katalysator, dadurch gekennzeichnet, dass das Aluminiumoxid eine BET-Oberfläche von mindestens 50 m²/g aufweist.
- 10 Bei der Hydrocyanierung von 3-Pentennitril zu Adipodinitril, das eine wichtige Ausgangsverbindung zur Herstellung von Polyamiden darstellt, in Gegenwart eines Ni(0) enthaltenden Katalysators entsteht bekanntermaßen als Nebenprodukt cis-2-Pentennitril. Dieses cis-2-Pentennitril kann üblicherweise – im Gegensatz zu 3-Pentennitril, wie trans-3-Pentennitril – in Gegenwart eines der genannten Ni(0) enthal-
- 15 tenden Katalysatoren nicht zu Adipodinitril hydrocyaniert werden und senkt somit die Ausbeute bei der Adipodinitril-Synthese.

Wünschenswert ist es demnach, das cis-2-Pentennitril in trans-3-Pentennitril zu isomerisieren, um dieses dann wieder in die Adipodinitril-Synthese zurückführen zu können.

20

- US 3,526,654 offenbart die Isomerisierung von cis-2-Pentennitril in trans-3-Pentennitril in Gegenwart von Siliziumdioxid, Aluminiumoxid oder Natrium-Calcium-Silicat, wobei diese Katalysatoren in verschiedenen Modifikationen vorliegen können, in Flüssig- oder Gasphase bei Temperaturen im Bereich von 25°C bis 500°C. In Beispiel 3 wird die
- 25 genannte Isomerisierung an Aluminiumoxid bei Raumtemperatur in der Flüssigphase beschrieben, wobei nach 6 Monaten ein Umsatz von 40 % beobachtet wurde. Diese Reaktionszeit ist für ein technisches Verfahren jedoch unwirtschaftlich.

- Üblicherweise kann die Reaktionsgeschwindigkeit durch eine Anhebung der Reaktions-
- 30 temperatur erhöht werden. Diese Maßnahme ist in der vorliegenden Isomerisierung von cis-2-Pentennitril in trans-3-Pentennitril nicht zweckdienlich, da bekanntermaßen im Falle von Pentennitrilen eine Erhöhung der Reaktionstemperatur innerhalb des in US 3,526,654 offenbarten Temperaturbereichs zur Bildung einer technisch inakzeptabel hohen Menge an Oligomeren und Polymeren führt.

35

2AP20 Rec'd PCT/PTO 11 JUL 2006

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren bereitzustellen, das die Isomerisierung von cis-2-Pentennitril zu trans-3-Pentennitril auf technisch einfache und wirtschaftliche Weise ermöglicht.

5 Demgemäß wurde das eingangs definierte Verfahren gefunden.

Das in das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzte cis-2-Pentennitril kann nach an sich bekannten Verfahren erhalten werden, beispielsweise nach dem bereits eingangs beschriebenen Verfahren als Nebenprodukt bei der Hydrocyanierung von 3-

10 Pentennitril, wie trans-3-Pentennitril oder cis-3-Pentennitril oder deren Gemische, oder ein solches 3-Pentennitril enthaltenden Mischungen, zu Adipodinitril.

In einer vorteilhaften Ausführungsform kann dabei das erfindungsgemäße Verfahren in ein solches Hydrocyanierungsverfahren zur Herstellung von Adipodinitril integriert werden.

In einer besonders vorteilhaften Ausführungsform kann eine solche Integration erfolgen, indem man

- 20 a) 3-Pentennitril oder eine Mischung, enthaltend 3-Pentennitril, in Gegenwart eines Ni(0) enthaltenden Katalysators nach an sich bekannten Verfahren zu Adipodinitril hydrocyaniert unter Erhalt von cis-2-Pentennitril als Nebenprodukt,
- 25 b) von der Produktmischung cis-2-Pentennitril abtrennt, beispielsweise durch Destillation,
- 30 c) cis-2-Pentennitril aus Schritt b) nach einem erfindungsgemäßen Verfahren isomerisiert unter Erhalt eines Produktstroms enthaltend trans-3-Pentennitril, daneben möglicherweise trans-2-Pentennitril oder cis-3-Pentennitril,
- d) von dem in Schritt c) erhaltenen Produktstrom gegebenenfalls enthaltenes cis-2-Pentennitril abtrennt, beispielsweise durch Destillation, und in Schritt c) zurückführt unter Erhalt eines Reststroms,
- 35 e) den in Schritt d) erhaltenenen Reststrom in Schritt a) zurückführt.

Vorzugsweise kann man in Schritt a) als Ni(0) enthaltenen Katalysator einen solchen einsetzen, der neben Ni(0) weiterhin einen mehrbindigen Liganden, insbesondere einen Chelatliganden, der mehrere, wie zwei oder drei, zur Bindung an das besagte Ni(0) fähige dreibindige Phosphoratome, die unabhängig voneinander als Phosphin, 5 Phosphinit, Phosphonit oder Phosphit vorliegen können, aufweist. Besonders vorteilhaft sollte der Katalysator weiterhin eine Lewissäure enthalten. Derartige Katalysatorsysteme sind an sich bekannt.

Erfindungsgemäß führt man die Isomerisierung in Gegenwart von Aluminiumoxid als 10 Katalysator durch, wobei das Aluminiumoxid eine BET-Oberfläche von mindestens 50 m²/g, vorzugsweise mindestens 70 m²/g, insbesondere mindestens 100 m²/g aufweist.

Vorteilhaft sollte das Aluminiumoxid eine BET-Oberfläche von höchstens 400 m²/g, vorzugsweise höchstens 350 m²/g, insbesondere höchstens 300 m²/g, aufweisen.

15 Unter der BET-Oberfläche wird im Sinne der vorliegenden Erfindung die spezifische Oberfläche bestimmt durch Messung der physisorbierten Gasmenge nach dem in: Brunauer, Emmett, Teller, J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) Seite 309 beschriebenen Verfahren verstanden.

20 Das Aluminiumoxid kann in reiner Form vorliegen.

Es ist möglich, Aluminiumoxid einzusetzen, das weitere Verbindungen enthält, wie Sel-
tenerdnoxide, beispielsweise Ceroxid, Praseodymoxid, Siliziumdioxid, Titandioxid, 25 Eisenoxid, Alkalioxide, Erdalkalioxide oder deren Gemische. Solche Verbindungen können in Mengen von mindestens 10 Gew.-ppm bis höchstens 10 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus Aluminiumoxid und solchen Verbindungen, enthalten sein.

Weiterhin können neben dem Oxid-Anion weitere Anionen, wie Hydroxid-Anionen, vor- 30 liegen.

Die Isomerisierung von cis-2-Pentennitril zu trans-3-Pentennitril kann vorteilhaft bis Teilumsatz durchgeführt werden unter Erhalt einer Mischung, die cis-2-Pentennitril und trans-3-Pentennitril enthält. Üblicherweise kann die Produktmischung weitere isomere

Pentennitrile, wie trans-2-Pentennitril, cis-3-Pentennitril, 4-Pentennitril, 2-Methyl-2-Butennitril oder deren Gemische, enthalten.

- Von einer solchen Mischung kann nicht umgesetztes cis-2-Pentennitril vorteilhaft abgetrennt werden, beispielsweise durch Destillation. Der an cis-2-Pentennitril abgereichte
- 5 Reststrom kann vorzugsweise einer Hydrocyanierung zugeführt werden.

Es ist auch möglich, die bei der Isomerisierung erhaltene Produktmischung ohne Abreicherung von cis-2-Pentennitril einer Hydrocyanierung zugeführt werden.

- 10 Eine Isomerisierung in der Gasphase ist möglich; in einer vorteilhaften Ausführungsform kommt die Isomerisierung in der Flüssigphase in Betracht.

Die Temperatur bei der Isomerisierung sollte mindestens 50°C, vorzugsweise mindestens 120°C betragen.

- 15 Die Temperatur bei der Isomerisierung sollte höchstens 250°C, vorzugsweise höchstens 200°C betragen.

- Die Isomerisierung kann in Gegenwart eines flüssigen Verdünnungsmittels, insbesondere eines gegenüber den Pentennitrilen hinsichtlich der erfindungsgemäßen Isomerisierung inerten flüssigen Verdünnungsmittels, wie eines Kohlenwasserstoffs, durchgeführt werden. Bevorzugt kommt eine Isomerisierung in Abwesenheit eines solchen flüssigen Verdünnungsmittels in Betracht.
- 20

- 25 Beispiele 1-5

cis-2-Pentennitril (Reinheit 98%) wurde mit 10 Gew.-%, bezogen auf cis-2-Pentennitril, Aluminiumoxid-Pulver versetzt und bei Normaldruck 7 Stunden unter Rückfluß erhitzt (126-144°C, Temperatur erhöhte sich im Verlaufe fortschreitenden Umsatzes).

- 30 Die Zusammensetzung wurde gaschromatographisch bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Beispiel	BET-OF [m ² /g]	c-2PN [Gew.-%]	t-2PN [Gew.-%]	t-3PN [Gew.-%]	c-3PN [Gew.-%]	Oligomere [Gew.-%]
Vgl.-Bsp. 1	31,5	94,06	0,75	2,97	0,70	0
1	72	70,25	15,07	10,96	2,17	0
2	106	57,24	19,95	17,89	3,23	0,17
3	250	56,04	19,18	19,27	3,12	0,84
4	349	39,3	34,1	18,5	5,1	1,4

Tabelle 1

BET-OF: BET-Oberfläche des jeweiligen Aluminiumoxids

- 5 c-2PN: cis-2-Pentennitril
t-2-PN: trans-2-Pentennitril
t-3-PN: trans-3-Pentennitril
c-3-PN: cis-3-Pentennitril

Die zu 100 % fehlenden Mengen sind Reste, z.B. isomere Nitrile.

10

Aus Vergleichsbeispiel 1 ist ersichtlich, dass mit einem Aluminiumoxid mit einer BET-Oberfläche von 31,5 [m²/g] keine technisch akzeptablen Isomerisierungsumsätze erzielt wurden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Isomerisierung von cis-2-Pentennitril zu trans-3-Pentennitril in Gegenwart von Aluminiumoxid als Katalysator, dadurch gekennzeichnet, dass das Aluminiumoxid eine BET-Oberfläche von mindestens 50 m²/g aufweist.
5
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Aluminiumoxid eine BET-Oberfläche von mindestens 70 m²/g aufweist.
- 10 3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Aluminiumoxid eine BET-Oberfläche von höchstens 400 m²/g aufweist.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei man die Isomerisierung in flüssiger Phase durchführt.
- 15 5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, wobei man die Umsetzung bei einer Temperatur im Bereich zwischen 50°C und 250°C durchführt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/004040

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07C253/30 C07C255/07

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 526 654 A (HILDEBRAND GARY PLANT) 1 September 1970 (1970-09-01) *das ganze Dokument; insbesondere Beispiele 1 und 4 und die Ansprüche*	1-5
A	US 3 852 325 A (KING C) 3 December 1974 (1974-12-03) the whole document	1-5

☐ Further documents are listed in the continuation of box C

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents .

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 August 2004

Date of mailing of the international search report

14/10/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P. B. 5618 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax. (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lorenzo Varela, M.J.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/004040

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3526654	A	01-09-1970	NONE	
US 3852325	A	03-12-1974	BE 819265 A1	28-02-1975
			CA 1021350 A1	22-11-1977
			DE 2441257 A1	06-03-1975
			FR 2242376 A1	28-03-1975
			GB 1436511 A	19-05-1976
			IT 1020256 B	20-12-1977
			JP 50050319 A	06-05-1975
			NL 7411458 A	04-03-1975

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (January 2004)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/004040

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07C253/30 C07C255/07

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 3 526 654 A (HILDEBRAND GARY PLANT) 1. September 1970 (1970-09-01) *das ganze Dokument; insbesondere Beispiele 1 und 4 und die Ansprüche*	1-5
A	US 3 852 325 A (KING C) 3. Dezember 1974 (1974-12-03) das ganze Dokument	1-5

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *G* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

16. August 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

14/10/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Lorenzo Varela, M.J.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationale Abkürzungen

PCT/EP2004/004040

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 3526654	A	01-09-1970	KEINE		
US 3852325	A	03-12-1974	BE	819265 A1	28-02-1975
			CA	1021350 A1	22-11-1977
			DE	2441257 A1	06-03-1975
			FR	2242376 A1	28-03-1975
			GB	1436511 A	19-05-1976
			IT	1020256 B	20-12-1977
			JP	50050319 A	06-05-1975
			NL	7411458 A	04-03-1975

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie) (Januar 2004)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Isomerization of cis-2-pentenenitrile to trans-3-pentenenitrile

10/263626 11 JUL 2000

5 The present invention relates to a process for isomerizing cis-2-pentenenitrile to trans-3-pentenenitrile in the presence of aluminum oxide as a catalyst, wherein the aluminum oxide has a BET surface area of at least 50 m²/g.

10 The hydrocyanation of 3-pentenenitrile to adiponitrile, which constitutes an important starting compound for preparing polyamides, in the presence of an Ni(0)-containing catalyst is known to result in the by-production of cis-2-pentenenitrile. This cis-2-pentenenitrile typically cannot, unlike 3-pentenenitrile such as trans-3-pentenenitrile, be hydrocyanated to adiponitrile in the presence of one of the Ni(0)-containing catalysts mentioned, and thus reduces the yield in the adiponitrile synthesis.

15 It is therefore desirable to isomerize the cis-2-pentenenitrile to trans-3-pentenenitrile, in order then to be able to recycle it back into the adiponitrile synthesis.

20 US 3,526,654 discloses the isomerization of cis-2-pentenenitrile to trans-3-pentenenitrile in the presence of silicon dioxide, aluminum oxide or sodium calcium silicate catalysts which may be present in various modifications, in the liquid or gas phase at temperatures in the range from 25°C to 500°C. Example 3 describes the isomerization mentioned over aluminum oxide at room temperature in the liquid phase, and a conversion of 40% was observed after 6 months. However, this reaction time is uneconomic for an industrial process.

25 Typically, the reaction rate can be increased by raising the reaction temperature. This measure is not suitable for the purpose in the present isomerization of cis-2-pentenenitrile to trans-3-pentenenitrile, since, in the case of pentenenitriles, an increase in the reaction temperature within the temperature range disclosed in US 3,526,654 is known to lead to the formation of an industrially unacceptably high amount of oligomers and
30 polymers.

It is an object of the present invention to provide a process which enables cis-2-pentenenitrile to be isomerized to trans-3-pentenenitrile in a technically simple and economic manner.

35

We have found that this object is achieved by the process defined at the outset.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

The cis-2-pentenitrile used in the process according to the invention may be obtained by processes known per se, for example by the process already cited at the outset as a by-product in the hydrocyanation of 3-pentenitrile such as trans-

5 3-pentenitrile or cis-3-pentenitrile or mixtures thereof, or mixtures comprising such 3-pentenitrile, to adiponitrile.

In an advantageous embodiment, the process according to the invention can be integrated in such a hydrocyanation process for preparing adiponitrile.

10

In a particularly advantageous embodiment, such an integration can be effected by

- a) hydrocyanating 3-pentenitrile or a mixture comprising 3-pentenitrile in the presence of an Ni(0)-containing catalyst by processes known per se to give
15 adiponitrile, while obtaining cis-2-pentenitrile as a by-product,
- b) removing cis-2-pentenitrile from the product mixture, for example by distillation,
- c) isomerizing cis-2-pentenitrile from step b) by a process according to the
20 invention to obtain a product stream comprising trans-3-pentenitrile, and in addition possibly trans-2-pentenitrile or cis-3-pentenitrile,
- d) removing any cis-2-pentenitrile present in the product stream obtained in step c), for example by distillation, and recycling it into step c) to obtain a residue
25 stream,
- e) recycling the residue stream obtained in step d) in step a).

The Ni(0)-containing catalyst used in step a) may preferably be one which, in addition
30 to Ni(0), also has a polydentate ligand, in particular a chelate ligand, which has a plurality of, such as two or three, trivalent phosphorus atoms which are capable of bonding to the said Ni(0) and may each independently be present as phosphine, phosphinite, phosphonite or phosphite. The catalyst should particularly advantageously also comprise a Lewis acid. Such catalyst systems are known per se.

35

THIS PAGE BLANK (USPTO)

According to the invention, the isomerization is carried out in the presence of aluminum oxide as a catalyst, and the aluminum oxide has a BET surface area of at least 50 m²/g, preferably at least 70 m²/g, in particular at least 100 m²/g.

- 5 The aluminum oxide should advantageously have a BET surface area of at most 400 m²/g, preferably at most 350 m²/g, in particular at most 300 m²/g.

In the context of the present invention, the BET surface area refers to the specific surface area determined by measuring the physisorbed amount of gas by the method
10 described in Brunauer, Emmett, Teller, J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) page 309.

The aluminum oxide may be present in pure form.

It is possible to use aluminum oxide which contains further compounds, such as rare
15 earth oxides, for example cerium oxide, praseodymium oxide, silicon dioxide, titanium dioxide, iron oxide, alkali metal oxides, alkaline earth metal oxides or mixtures thereof. Such compounds may be present in amounts of from at least 10 ppm by weight up to at most 10% by weight, based on the sum of aluminum oxide and such compounds.

- 20 In addition to the oxide anion, further anions such as hydroxide anions may also be present.

The isomerization of cis-2-pentenenitrile to trans-3-pentenenitrile may advantageously be carried out up to partial conversion to obtain a mixture which comprises cis-
25 2-pentenenitrile and trans-3-pentenenitrile. Typically, the product mixture may comprise further isomeric pentenenitriles such as trans-2-pentenenitrile, cis-3-pentenenitrile, 4-pentenenitrile, 2-methyl-2-butenitrile or mixtures thereof.

Unconverted cis-2-pentenenitrile can advantageously be removed from such a mixture, for example by distillation. The residue stream depleted in cis-2-pentenenitrile can
30 preferably be fed to a hydrocyanation.

It is also possible to feed the product mixture obtained in the isomerization to a hydrocyanation without depleting cis-2-pentenenitrile.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Isomerization in the gas phase is possible; in an advantageous embodiment; isomerization in the liquid phase comes into consideration.

5 The temperature in the isomerization should be at least 50°C, preferably at least 120°C.

The temperature in the isomerization should be at most 250°C, preferably at most 200°C.

10 The isomerization can be carried out in the presence of a liquid diluent, in particular a liquid diluent which is inert with respect to the pentenenitriles in the isomerization according to the invention, such as a hydrocarbon. Preference is given to isomerizing in the absence of such a liquid diluent.

15 Examples 1-5

cis-2-Pentenenitrile (purity 98%) was admixed with 10% by weight, based on cis-2-pentenenitrile, of aluminum oxide powder and heated to reflux under atmospheric pressure for 7 hours (126-144°C, temperature increased in the course of progressing
20 conversion).

The composition was determined by gas chromatography. The results are compiled in table 1.

Example	BET SA [m ² /g]	c-2PN [% by wt.]	t-2PN [% by wt.]	t-3PN [% by wt.]	c-3PN [% by wt.]	Oligomers [% by wt.]
Comp. Ex. 1	31.5	94.06	0.75	2.97	0.70	0
1	72	70.25	15.07	10.96	2.17	0
2	106	57.24	19.95	17.89	3.23	0.17
3	250	56.04	19.18	19.27	3.12	0.84
4	349	39.3	34.1	18.5	5.1	1.4

25

Table 1

BET SA: BET surface area of the particular aluminum oxide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

c-2PN: cis-2-pentenitrile
t-2-PN: trans-2-pentenitrile
t-3-PN: trans-3-pentenitrile
c-3-PN: cis-3-pentenitrile

5 The amounts missing to 100% by weight are residues, for example isomeric nitriles.

It is apparent from comparative example 1 that industrially acceptable isomerization conversions were not achieved using aluminum oxide having a BET surface area of 31.5 [m²/g].

THIS PAGE BLANK (USPTO)

We claim

1. A process for isomerizing cis-2-pentenitrile to trans-3-pentenitrile in the presence of aluminum oxide as a catalyst, wherein the aluminum oxide has a BET surface area of at least 50 m²/g.
2. A process as claimed in claim 1, wherein the aluminum oxide has a BET surface area of at least 70 m²/g.
3. A process as claimed in claim 1, wherein the aluminum oxide has a BET surface area of at most 400 m²/g.
4. A process as claimed in any of claims 1 to 3, wherein the isomerization is carried out in the liquid phase.
5. A process as claimed in any of claims 1 to 4, wherein the reaction is carried out at a temperature in the range between 50°C and 250°C.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Abstract

A process for isomerizing cis-2-pentenenitrile to trans-3-pentenenitrile in the presence of aluminum oxide as a catalyst, wherein the aluminum oxide has a BET surface area of at least 50 m²/g.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)